



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

202983

(11)

(B1)

/22/ Prihlášené 02 07 79
/21/ /PV 4602-79/

(51) Int. Cl.³
C 08 J 3/24
C 08 F 10/06

(40) Zverejnené 30 05 80

(45) Vydané 15 10 82

(75)

Autor vynálezu

CHODÁK IVAN ing. CSc. a LAZÁR MILAN ing. DrSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob sieťovania polypropylénu

1

Vynález rieši problém zosietenia polypropylénu, iniciovaného zdrojom voľných radikálov. Pri tomto riešení sa čiastočne inhibujú degradačné reakcie polypropylénu a súčasne sa podporuje reakcia sieťovania. Praktickým výsledkom je príprava zosieteného polypropylénu s vysokým obsahom gélu.

O sieťovaní polypropylénu sa vyskytuje v odbornej a patentovej literatúre len málo údajov. Účinnosť zosietenia využitím len zdroja voľných radikálov, napr. peroxidu, alebo žiarenia s vysokou energiou, je veľmi nízke. V dôsledku značného podielu fragmentačnej reakcie vznikajúcich makroradikálov možno zosietiť polypropylén samotnými organickými peroxidmi len pri vysokom obsahu iniciátora a optimálnych podmienok sieťovania /čs. autorské osvedčenie č. 198 720/. Zníženie množstva iniciátora možno dosiahnuť prídavkom koagentov sieťovania, ktorých je popísaných viacero typov. Najužívanejším sú rozličné druhy viacfunkčných monomérov. Tak napr. prídavkom 0,3 až 0,5 váh. % polyakrylonitrilu sa získa zosietený produkt so zvýšenou pevnosťou, stabilitou a teplotou tečenia /M. S. Akutin a kol., Tr. Mosk. Chim. Technol. Inst. 1968, 192/. Ožarovanie polypropylénu gama-lúčmi v prítomnosti 3 až 8 % alylmetakrylátu vedie k zvýšeniu obsahu gélu a zlepšeniu mechanických vlastností polyméru /A. A. Benderly, B. S. Berstein, J. Appl. Polymer Sci., 13, 505, 1969/. V prítomnosti alylakrylátu možno zosietiť polypropylén i iniciáciou UV svetlom so senzibilizátorom /J. R. Hatton, J. B. Jackson, R. B. Miller-Polymer 8, 41, 1967/. Účinnosť zosietovania pri ožiarení elektrónmi sa zvýši prídavkom 5 až 40 % nenasýteného kaučuku, napr. polybutadiénu, polyizoprénu a i. /M. Koyama, J. Okubo, T. Kosaka - Japan 7023025/. Sieťovaním ataktického polypropylénu s rôznymi viacfunkčnými monomérmi sa získalo 25 až 100 % gélu pri použití 5 až 10 % dikumylperoxidu /US patent 3294869/. V patentovej literatúre sú odkazy i na iné typy sieťovacích činidiel pre polyolefiny, napr. polypropylén sa podarilo zosietiť prídavkom 4 dielov chlórnilu, ale aj zmesou chlórnilu so sírou, v oboch prípadoch bez prítomnosti zdroja voľných radikálov /US patent 3285883/. Ako koagent sieťovania sa používa tiež síra, napr.

v zmesi s tereftaloylchloridom, pričom percento gélu sa pohybuje od 50 do 75 % /US patent 3285885/.

Uvedenými spôsobmi možno síce dosiahnuť zosietenie polypropylénu, na druhej strane majú tieto postupy mnohé nevýhody. Sietovanie polypropylénu bez koagentov vyžaduje neúnosne vysoké koncentrácie peroxidu. Použitie polymérnych koagentov sietovania je obťažné s ohľadom na ťažkosť ich homogénneho zamiešania do polypropylénu. V iných prípadoch vznikajú v priebehu procesu sietovania zdraviu škodlivé látky, najmä pri použití síry alebo chlórovaných zlúčenín. Napokon prevažná väčšina zlúčenín používaných ako koagenty sú látky s pomerne vysokou cenou, takže prípadné využitie takto zosieteného polypropylénu sa z ekonomických dôvodov musí obmedziť len na špeciálne prípady.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že polypropylén obsahujúci 0,5 až 3 % dvojfunkčného fenolu alebo chinónu a 0,5 až 10 % organického peroxidu sa vyhreje na teplotu rozkladu peroxidu a pri tejto teplote sa ponechá 3 až 6 polčasov rozkladu peroxidu.

Význam vynálezu spočíva v použití koagentov dosiaľ nepoužitého typu, ktorých optimálne dávkovanie nepresahuje 1 až 2 %, pričom ide o bežne dostupné látky s nízkou cenou. Použili sa pre tento účel jednak niektoré viacfunkčné fenoly a jednak látky s chinoidnou štruktúrou, pričom sa proces inicioval tepelným rozkladom organických peroxidov. Oproti doteraz známym systémom postačuje na zosietenie do vysokého stupňa malé množstvo ako iniciátora, tak i koagenta, pričom sa neuvoľňujú zdraviu škodlivé látky.

P r í k l a d 1

3 hmot. % terc-butylperbenzoátu a 0,5 hmot. % hydrochinónu sa zhomogenizovalo s práškovým polypropylénom. Zmes sa vulkanizovala v lise pri 170 °C a tlaku 20 MPa po dobu 3 minút. Po 15-hodinovej extrakcii vriacim xylénom sa stanovil váhove 83 % obsah gélu.

P r í k l a d 2

3 hmot. % terc-butylperbenzoátu a 1,0 hmot. % hydrochinónu sa zhomogenizovalo s práškovým polypropylénom. Zmes sa vulkanizovala v lise pri 170 °C a tlaku 20 MPa po dobu 15 minút. Po 15-hodinovej extrakcii vriacim xylénom sa stanovil váhove 95 % obsah gélu.

P r í k l a d 3

3 hmot. % terc-butylperbenzoátu a 3,0 hmot. % hydrochinónu sa zhomogenizovalo s práškovým polypropylénom. Zmes sa vulkanizovala v lise pri 170 °C a tlaku 20 MPa po dobu 10 minút. Po 15-hodinovej extrakcii vriacim xylénom sa stanovil váhove 50 % obsah gélu.

P r í k l a d 4

3 hmot. % terc-butylperbenzoátu a 1 hmot. % pyrokatecholu sa zhomogenizovalo s práškovým polypropylénom. Zmes sa vulkanizovala v lise pri 170 °C a tlaku 20 MPa po dobu 3 minút. Po 15-hodinovej extrakcii sa stanovil váhove 85 % obsah gélu.

P r í k l a d 5

3 hmot. % terc-butylperbenzoátu a 1 hmot. % 2,2'-/4-hydroxyfenyl/propánu sa zhomogenizovalo s práškovým polypropylénom. Zmes sa vulkanizovala v lise pri 170 °C a tlaku 20 MPa po dobu 3 minút. Po 15-hodinovej extrakcii vriacim xylénom sa stanovil 75 % obsah gélu.

P r í k l a d 6

2 hmot. % dikumylperoxidu a 2 hmot. % benzochinónu sa zhomogenizovalo s práškovým polypropylénom. Zmes sa vulkanizovala v lise pri 170 °C a tlaku 20 MPa po dobu 3 minút. Po 15-hodinovej extrakcii vriacim xylénom sa stanovil váhove 67 % obsah gélu.

P r í k l a d 7.

3 hmot. % tercbutylperbenzoátu a 2 hmot. % benzochinónu sa zhomogenizovalo s práškovým polypropylénom. Zmes sa vulkanizovala v lise pri 170 °C a tlaku 20 MPa po dobu 15 minút. Po 15-hodinovej extrakcii vriacim xylénom sa stanovil váhove 96,5 % obsah gélu.

P r í k l a d 8

2 hmot. % benzoylperoxidu a 2 hmot. % benzochinónu sa zhomogenizovalo s práškovým polypropylénom. Zmes sa vulkanizovala v lise pri 170 °C a tlaku 20 MPa po dobu 10 minút. Obsah gélu 54 %.

P r í k l a d 9

0,5 hmot. % 1,4-ditercbutylperoxydiizopropylbenzénu a 2 hmot. % benzochinónu sa zhomogenizovalo s práškovým polypropylénom a zmes sa vulkanizovala v lise pri 170 °C a tlaku 20 MPa po dobu 3 minút. Po 15-hodinovej extrakcii vriacim xylénom sa stanovil váhove 48 % obsah gélu.

P r í k l a d 10

Postupovalo sa ako v príklade 9, s tým rozdielom, že sa vychádzalo z 1 hmot. % 1,4-ditercbutylperoxydiizopropylbenzénu. Obsah gélu - 60 %.

P r í k l a d 11

Postupovalo sa ako v príklade 9, s tým rozdielom, že sa vychádzalo z 3 hmot. % 1,4-ditercbutylperoxydiizopropylbenzénu. Obsah gélu - 76 %.

P r í k l a d 12

Postupovalo sa ako v príklade 9, s tým rozdielom, že sa vychádzalo 5 hmot. % 1,4-ditercbutylperoxydiizopropylbenzénu. Obsah gélu - 90 %.

P r í k l a d 13

Postupovalo sa ako v príklade 9, s tým rozdielom, že sa vychádzalo z 10 hmot. % 1,4-ditercbutylperoxydiizopropylbenzénu. Obsah gélu - 86 %.

P r í k l a d 14

3,0 hmot. % tercbutylperbenzoátu a 2 hmot. % naftochinónu sa zhomogenizovalo s práškovým polypropylénom a zmes sa vulkanizovala v lise pri 170 °C a tlaku 20 MPa po dobu 5 minút. Po 15-hodinovej extrakcii vriacim xylénom sa stanovil váhove 49 % obsah gélu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob sieťovania polypropylénu, vyznačený tým, že polypropylén obsahujúci 0,5 až 3 % dvojfunkčného fenolu alebo chinónu a 0,5 až 10 % organického peroxidu sa vyhreje na teplotu rozkladu peroxidu a pri tejto teplote sa ponechá 3 až 6 polčasov rozkladu peroxidu.